

АССОЦИАЦИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ПОРФИРИНОВ С АНИОНАМИ ХЛОРА

Кузовков П.В., Шадыро О.И.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

В данной работе приведены результаты исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ассоциации катион-радикалов порфиринов с анионами хлора.

Показано, что электрохимическое генерирование π -катион-радикалов металлокоплексов ряда порфиринов в CH_2Cl_2 с использованием в качестве фонового электролита $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ приводит к спектрам ЭПР со сверхтонкой структурой.

Анализ сверхтонких структур показывает, что в спектрах ЭПР, наряду со сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с определенными магнитными центрами порфиринового макроцикла, проявляется дополнительное взаимодействие с ядром аниона хлора. Проявление в спектрах ЭПР дополнительной структуры дает основание считать, что монокатионы порфиринов в определенных условиях образуют ассоциаты с анионами хлора.

На примере монокатионов цинкового комплекса тетрафенилпорфина исследовано влияние природы растворителя на эффект образования ассоциатов. Показано, что в случае использования в качестве растворителя CH_2Cl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{NCOOH}$ в спектрах ЭПР проявляется дополнительная структура, в случае же метанола эта структура отсутствует. Проявление дополнительной структуры в таких растворителях, как хлористый метилен и диметилформамид указывает на то, что образование ассоциатов происходит в растворителях с существенно отличающимися величинами диэлектрической постоянной. Отсутствие дополнительной структуры и, следовательно, ассоциатов при использовании метанола дает основание считать, что условие образования ассоциатов определяется не величиной диэлектрической постоянной растворителя, а, в первую очередь, специфической сольватирующей способностью растворителя по отношению к ионным формам.